

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 2001-560271

DERWENT-WEEK: 200201

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metal polishing liquid contains  
metal oxidizing agent,  
metal oxide solubilizing agent,  
protective film forming  
agent, water soluble polymer and  
water, used for wiring  
of semiconductor devices

PRIORITY-DATA: 1999JP-0322451 (November 12, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 2001144047 A		May 25, 2001	N/A
009	H01L 021/304		

INT-CL (IPC): H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001144047A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A metal polishing liquid contains metal oxidizing agent, metal oxide solubilizing agent, protective film forming agent, water soluble polymer and water. The polish ratio of metal and its barrier layer is at least 10 and the polish ratio of the metal and the insulating film layer is at least 100.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a polishing method.

USE - Used in the wiring of a semiconductor device.

ADVANTAGE - High in-plane uniformity and high flattening  
are achieved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-144047

(P2001-144047A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl.

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 2 2

F I

H 0 1 L 21/304

テラトド (参考)

6 2 2 C

6 2 2 X

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-322451

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 倉田 靖

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72) 発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

図表頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 下地のバリア層及び絶縁膜層との高い研磨速度比を発現し、高い面内均一性及び高平坦化を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水含有する研磨液であり、金属とそのバリア層の研磨速度比 (金属/バリア層) が10以上であり、金属と絶縁膜層 (金属/絶縁膜層) の研磨速度比が100以上である金属用研磨液を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含む研磨液であり、金属とそのバリア層の研磨速度比（金属／バリア層）が10以上であり、金属と絶縁膜層（金属／絶縁膜層）の研磨速度比が100以上である金属用研磨液。

【請求項2】 水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上の少なくとも1種以上を用いる請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマから選ばれた少なくとも1種である請求項1または請求項2に記載の金属用研磨液。

【請求項4】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項5】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項6】 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】 研磨される金属膜が、銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれた少なくとも1種を含む請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 研磨される金属のバリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項9】 銅、銅合金及びそれらの酸化物、とタンタルの研磨速度比（Cu／Ta）が50以上であり、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が100以上である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項10】 銅、銅合金及びそれらの酸化物、とタンタルの研磨速度比（Cu／Ta）が1000以上であり、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が1000以上である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項11】 銅、銅合金及びそれらの酸化物、と窒化タンタルの研磨速度比（Cu／Ta<sub>2</sub>N）が50以上であり、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が100以上である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項12】 銅、銅合金及びそれらの酸化物、と窒化タンタルの研磨速度比（Cu／Ta<sub>2</sub>N）が1000以上であり、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と二酸化シ

リコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が1000以上である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項13】 研磨後の銅、銅合金及びそれらの酸化物表面における0.2μm以上の研磨キズが1個/cm<sup>2</sup>以下である請求項1ないし請求項12のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項14】 研磨定盤の研磨布上に請求項1ないし請求項13のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（LSI）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（CMP）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨布（パッド）を貼り付け、研磨布表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（研磨圧力或いは研磨荷重）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなり必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル

・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌 (Journal of Electrochemical Society) の第138巻11号 (1991年発行) の3460~3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解 (エッチング) されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度 (CMPによる研磨速度) が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷 (ダメージ) も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、(1) 埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方向に腐食されて皿の様に窪む現象 (ディッシング) の発生、配線密度の高い部分で絶縁膜も研磨されて金属配線の厚みが薄くなる現象 (エロージョン或いはシニング) の発生、(2) 固体砥粒に由来する研磨傷 (スクラッチ) の発生、(3) 研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、(4) 固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA (ベンゾトリアゾール) を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるエロージョンが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研

磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そのような研磨液で、バリア層も連続して研磨しようとする、銅或いは銅合金部のディッシングが発生してしまう。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段階研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段階研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なり、また銅或いは銅合金の研磨速度を変える必要があるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ディッシングやエロージョンの少ない良好な電気特性を有する埋め込み配線を形成するためには、銅合金等金属の研磨速度をエッチング速度に対し十分に大きくする必要がある。そのため、固体砥粒を含有した機械的研磨作用の大きい研磨液が用いられているが、機械的研磨作用の大きい研磨液では、配線金属だけでなくバリア層及びその下の絶縁膜も研磨される。その結果、ディッシングやエロージョンが発生し、配線抵抗値が増加してしまうという問題があった。このような特性を有する研磨液を使用する場合、金属とバリア層を連続して1つの研磨液で研磨する1段階研磨も可能ではあるが、配線抵抗のばらつきを許容範囲内に抑えるだけの面内均一性を実現することは非常に難しい。2段階研磨の1段階目研磨液としては、銅合金等の金属層とバリア層の研磨速度比 (金属/バリア層)、及び金属層と絶縁膜層の研磨速度比 (金属/絶縁膜層) が十分大きいことによりバリア層もしくはその下の絶縁膜層で研磨が停止するような特性を有し、かつ銅合金等の金属層のエッチング速度に対しCMP速度が十分大きい金属用研磨液が望まれていた。本発明は、下地のバリア層及び絶縁膜層との高い研磨速度比を発現し、高い面内均一性及び高平坦化を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の金属用研磨液

は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有する研磨液であり、金属とそのバリア層の研磨速度比（金属／バリア層）が10以上であり、金属と絶縁膜層（金属／絶縁膜層）の研磨速度比が100以上である。本発明で使用する水溶性ポリマとしては、重量平均分子量が500以上のものから選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマから選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する金属の酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する酸化金属溶解剤としては、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する保護膜形成剤は、金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及びそれらの酸化物（以下銅合金という）から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の金属用研磨液を用いて、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）とタンタルの研磨速度比（Cu／Ta）が50以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が100以上であると好ましい。本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）とタンタルの研磨速度比（Cu／Ta）が1000以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が1000以上であると好ましい。本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）と窒化タンタルの研磨速度比（Cu／Ta<sub>2</sub>N）が50以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が100以上であると好ましい。本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）と窒化タンタルの研磨速度比（Cu／Ta<sub>2</sub>N）が1000以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu／SiO<sub>2</sub>）が1000以上であると好ましい。本発明の金属用研磨液は、研磨後の銅（銅合金を含む）表面における0.2μm以上の研磨キズが1個／cm<sup>2</sup>以下であると好ましい。本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0015】本発明では保護膜形成剤と水溶性ポリマを組み合わせることにより、銅合金等の金属層とバリア層の高研磨速度比（金属／バリア層）、及び金属層と絶縁膜層の高研磨速度比（金属／絶縁膜層）特性を有し、かつエッチング速度に対しCMP速度が十分大きい効果を発現する金属用研磨液を提供することができる。保護膜形成剤は銅とキレート錯体を生じやすいもの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾール等を用いる。これらの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると銅合金膜はエッチングはおろかCMPすらされなくなる。

【0016】これに対して本発明者らは、保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用することにより、銅合金等の金属層の十分に低いエッチング速度を維持したまま高いCMP速度が得られることを見出した。しかもこのような研磨液を用いることにより、研磨液に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に対して研磨パッドの摩擦による削り取りが発現されたためと考えられる。しかし、バリア層及び絶縁膜層の研磨は、研磨布による摩擦ではほとんど進行しないことから、金属層とバリア層及び金属層と絶縁膜層の高い研磨速度比が得られる。

【0017】金属とそのバリア層の研磨速度比（金属／バリア層）が10以上であれば、バリア層がストッパーとなることから、バリア層膜層が磨耗して1段目の銅合金等金属層の研磨を終了し、2段目のバリア層の研磨に進むことができる。金属とそのバリア層の研磨速度比（金属／バリア層）が1000以上であればより好ましい。また、金属と絶縁膜層（金属／絶縁膜層）の研磨速度比が100以上であれば、金属配線密度の高い部分等で、絶縁膜上のバリア層がエロージョンにより除去されたとしても、絶縁膜層がストッパーとなり、エロージョンの進行による配線厚みの低下を防止することができる。金属と絶縁膜層（金属／絶縁膜層）の研磨速度比が1000以上であればより好ましい。エッチング速度の値としては10nm/min以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であればエッチング速度はさらに低い方が望ましく、5nm/min以下に抑制できれば例えば50%程度の過剰CMP（金属膜をCMP除去するのに必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと）を行ってもディッシングは問題とならない程度に留まる。さらにエッチング速度を1nm/min以下に抑制できれば、100%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならない。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金（銅／クロム等）を含む金属

膜を形成・充填する。この基体を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために、金属とそのバリア層の研磨速度比（金属／バリア層）が10以上で、金属と絶縁膜層（金属／絶縁膜層）の研磨速度比が100以上という高い研磨速度比が得られ、研磨傷も劇的に低減される。本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を必須成分とする。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良い。

【0019】金属の酸化剤としては、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないの、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0020】酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、*n*-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、*n*-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、*n*-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは後述の第1及び第2の保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0021】保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及び

キトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-アロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-アロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン（2,2'-ビキノリン）、ネオクプロイン（2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン）、バソクプロイン（2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン）及びキューベラゾン（ビスシクロヘキサノンオキシサルヒドРАЗОН）等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシアロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシアロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン；及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キューベラゾン、トリアジンジチオール、ベ



ンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0022】水溶性ポリマとしては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びアルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びそのエステル、塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、グルタミン酸、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0023】金属の酸化剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して、0.003～0.7molとすることが好ましく、0.03～0.5molとすることがより好ましく、0.2～0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0024】本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.0001～0.005molとすることが好ましく、0.00005～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0025】保護膜形成剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.0001～0.05molとすることが好ましく、0.0003～0.005molと

することがより好ましく、0.0005～0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0026】水溶性ポリマの配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.001～0.3重量%とすることが好ましく0.003～0.1重量%とすることがより好ましく0.01～0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。水溶性ポリマの重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、重量平均分子量が500以上である少なくとも1種以上の水溶性ポリマを用いることが好ましい。

【0027】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

【0028】本発明を適用する金属膜としては、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜である。

【0029】本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）とタンタルの研磨速度比（Cu/Ta）が50以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が100以上であると好ましい。

【0030】本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）とタンタルの研磨速度比（Cu/Ta）が1000以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が1000以上であると好ましい。

【0031】本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）と窒化タンタルの研磨速度比（Cu/TaN）が50以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が100以上であると好ましい。

【0032】本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）と窒化タンタルの研磨速度比（Cu/TaN）が1000以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が1000以上であると好ましい。

【0033】本発明の金属用研磨液は、研磨後の銅（銅

合金を含む)表面における0.2 $\mu$ m以上の研磨キズが1個/cm<sup>2</sup>以下である。研磨キズの検査方法は、ウェハ外観検査装置(例えば、日立東京エレクトロニクス社製のWI-890)でウェハ上の0.2 $\mu$ mラテックス標準粒子が検出される感度で測定する。

【0034】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布(パッド)を貼り付けた(回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある)定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8~98KPa(100~1000gf/cm<sup>2</sup>)であることが好ましく、CMP速度のウェハ面内均一性及びパターン平坦性を満足するためには、9.8~49KPa(100~500gf/cm<sup>2</sup>)であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落してから乾燥させることが好ましい。

【0035】本発明は、固体砥粒なしで研磨パッドとの摩擦によって銅合金等の金属膜のCMP平坦化が可能であるために、金属とそのバリア層の研磨速度比(金属/バリア層)が10以上で、金属と絶縁膜層(金属/絶縁膜層)の研磨速度比が100以上という高い研磨速度比が得られる金属用研磨液を提供することができる。その結果、2段研磨プロセスの銅合金等の1段目研磨において、バリア層や絶縁膜層がストッパーになることにより、研磨時間管理も容易に面内均一性に優れた研磨を実現することができる。その結果、エロージョン等による配線厚みの減少による電気特性のばらつきを低減することが可能である。また、固体砥粒を含有しないために研磨傷も劇的に低減される。この金属用研磨液においては保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用したことにより、エッチングは抑制するが研磨布による摩擦に対しては金属表面保護膜として機能せずにCMPが進行すると推定される。一般にCMPにおいては研磨傷の発生度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存し、絶縁膜の削れによる膜厚減少(エロージョン)や平坦化効果の劣化はやはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存し、金属膜特に銅膜表面にベンゾトリアゾール(BTA)を処理した場合、金属膜のディッシングは研磨パ

ドの硬さや研磨液の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性(研磨傷等の損傷がないこと)を向上させるためには望ましくない。平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨パッドの特性に依存していることが分かる。このことより、本発明では、固体砥粒が無くともCMPの進行を実現させたという点で銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターン形成に対しては極めて望ましいことが分かる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

(金属用研磨液の作製)酸化金属溶解剤としてDL-リンゴ酸(試薬特級)0.15重量部に水69.6重量部を加えて溶解し、これに保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.2重量部及び水溶性ポリマ0.05重量部(固形分量)を加えた。最後に金属の酸化剤として過酸化水素水(試薬特級、30重量%水溶液)30.0重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。比較例3では、実施例1の研磨液組成に砥粒として粒径100nmのコロイダルシリカを1重量部添加した(水を68.6重量部とした)。コロイダルシリカは、テトラエトキシシランのアンモニア水溶液中で過水分解したものを使用した。

【0037】実施例1~5及び比較例1~3では、表1に記した各種保護膜形成剤を用い、上記の金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

30 (研磨条件)

基板:厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1 $\mu$ mの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ1 $\mu$ mの銅膜を形成したシリコン基板

配線溝深さ0.5 $\mu$ m/バリア層:タンタル膜厚50nm

銅膜厚1.0 $\mu$ mのパターン付き基板

研磨布:(IC1000(ロデール社製))

独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力:20.6KPa(210gf/cm<sup>2</sup>)

40 基板と研磨定盤との相対速度:36m/min(研磨品の評価)

CMP速度:各膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。エッチング速度:攪拌した金属用研磨液(25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量:二酸化シリコン中に深さ0.5 $\mu$ mの溝を形成して、公知のスバック法によってバリア層として厚さ50nmのタンタル膜を形成し、同様にスバック法により銅膜を1.0 $\mu$ m形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を基体として研磨を行った。

銅の1段目研磨として、基板表面全面で二酸化シリコン上のバリア層タングstenが露出するまで研磨を行った。触針式段差計で配線金属部幅100 $\mu$ m、絶縁膜部幅100 $\mu$ mが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。

エロージョン量：上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅45 $\mu$ m、絶縁膜部幅5 $\mu$ mが交互に並んだ総幅2.5mmのストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。

配線抵抗量：銅の1段目研磨後に、2段目研磨として研\*

\* 研磨速度比の十分大きいTaバリア用スラリー (Ta/Cu > 1、Ta/SiO<sub>2</sub> > 50) によってTaバリア層を除去した後に、配線抵抗値の測定を行った。ディッシング量測定部の幅100 $\mu$ m銅配線パターンにおいて、配線長さ1mmの配線抵抗値を測定した。また、エロージョン量測定部の幅4.5 $\mu$ m銅配線パターンにおいて、配線長さ1mmの配線抵抗値を測定した。

実施例1～5及び比較例1～3のCMPによる研磨速度、研磨速度比を表1に示した。また、ディッシング及びエロージョン特性を表2に、配線抵抗値を表3に示した。

【0038】

【表1】

例 No.	保護膜 形成剤	水溶性 ポリマ (分子量)	CMP研磨速度 (nm/min)			研磨速度比		Cu エッジング 速度 (nm/min)
			Cu	Ta	SiO <sub>2</sub>	Cu/Ta	Cu/ SiO <sub>2</sub>	
実施例 1	ETA	ペグノ酸 (50000)	1610	0.1	0.05	1610	3210	1.0
実施例 2	ETA	ポリマ酸 (25000)	3210	0.2	0.05	1605	6420	0.9
実施例 3	ETA	ポリマ酸 (1500)	1620	0.1	0.07	1620	2314	1.0
実施例 4	ETA	ポリマ酸 (60000)	1350	0.1	0.08	1350	1688	0.9
実施例 5	ETA	ポリマ酸 (30000)	99.5	0.1	0.04	995	2488	0.8
比較例 1	ETA	なし	80.0	0.1	0.21	800	381	5.5
比較例 2	なし	なし	145.0	0.1	0.20	1450	725	60.6
比較例 3	ETA	ペグノ酸 (50000)	205.0	15.3	14.3	13	14	0.9

【0039】

※ ※【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ディッシング量(nm)	50	70	50	45	40	105	160	85
エロージョン量(nm)	20	35	20	20	20	85	90	100

【0040】

★ ★【表3】

15		16						
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	1	2	3
ディッシング 評価部	0.380Ω	0.378Ω	0.382Ω	0.356Ω	0.352Ω	0.410Ω	0.476Ω	0.390Ω
100μm								
エロージョン 評価部	7.00Ω	7.22Ω	7.02Ω	8.98Ω	7.04Ω	8.10Ω	8.20Ω	9.00Ω
4.5μm								

【0041】比較例1及び比較例2では、銅の研磨速度比は大きい、銅のエッチング速度が大きいためにディッシング及びエロージョンが大きく配線抵抗値が増加している。また、比較例3では、タンタルと二酸化シリコン膜との研磨速度が大きく、研磨速度比（特にCu/SiO<sub>2</sub>）が小さいために、エロージョンによって配線厚みが薄くなり配線抵抗の増加が大きい。それに対し実施例1～5では、銅とタンタルとの研磨速度比（Cu/Ta）がほぼ1000以上であり、銅と二酸化シリコン膜\*20

\*との研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が1500よりも大きいので、良好なディッシング及びエロージョン特性により配線抵抗の増加が少ない。

【0042】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、下地のバリア層及び絶縁膜層との高い研磨速度比を発現し、面内均一性及び平坦化特性が良好な信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 内田 剛  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 寺崎 裕樹  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内